

Исследования гетерогенных каталитических систем и их моделей методом сканирующей туннельной микроскопии

Ш.К.Шайхутдинов, Д.И.Кочубей

Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск 90, просп. акад. Лаврентьева, 5, факс (383–2) 35–5756

Приведены результаты исследований углеродных материалов, оксидов, металлов, кластеров и модельных катализаторов методом сканирующей туннельной микроскопии, представляющие потенциальный интерес для исследователей в области гетерогенного катализа. Рассмотрены принципы метода и возможности его применения. Библиография – 127 ссылок.

Оглавление

I. Введение	443
II. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа.	444
III. Исследования поверхности методом сканирующей туннельной микроскопии	445

I. Введение

Прогресс в области гетерогенного катализа тесно связан с получением детальных, на молекулярном уровне, знаний о структуре поверхности и процессах, происходящих на ней. Для этого используются разнообразные методы изучения поверхности. У исследователей всегда ощущалось стремление «увидеть» атомы, наблюдая их в оптический микроскоп. Такая визуализация структуры поверхности на атомном уровне стала возможной после создания в 1981 г. сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) (см.¹).

Принцип действия СТМ основан на регистрации туннельного тока между образцом и сканирующей его поверхность иглой (рис.1). Известно,² что в случае одномерного потенциального барьера туннельный ток экспоненциально зависит от ширины и высоты барьера (соответственно расстояния между кончиком иглы и поверхностью образца – туннельного промежутка, а также от работы выхода материалов образца и иглы). Эта экспоненциальная зависимость обуславливает высокую разрешающую способность СТМ, равную $\sim 1\text{Å}$ в плоскости поверхности и $0,1\text{Å}$ по вертикали к ней. Кроме этого исследования с помощью СТМ имеют следующие преимущества: в процессе изучения образцы не разрушаются, изучается именно поверхностный слой, можно работать как в вакууме, так и в жидкостях и газах. Недостатками, ограничивающими область применения СТМ, являются повышенные требования к виброизоляции прибора, достаточно малые (до 10 мкм^2) области сканирования и, что очень существенно, возможность работы только с проводящими образцами. Последнее ограничение послужило стимулом к созданию на основе идеологии СТМ целого се-

мейства микроскопов: микроскопа атомных сил для работы в том числе и с непроводящими объектами, микроскопа магнитных сил, теплового микроскопа и т.д.³

Работы последних лет по сканирующей туннельной микроскопии и родственным ей методам исследования показывают, что аналитические возможности и область применения метода становятся все более многообразными.^{4, 5}

Несмотря на то, что многие авторы отмечают большие

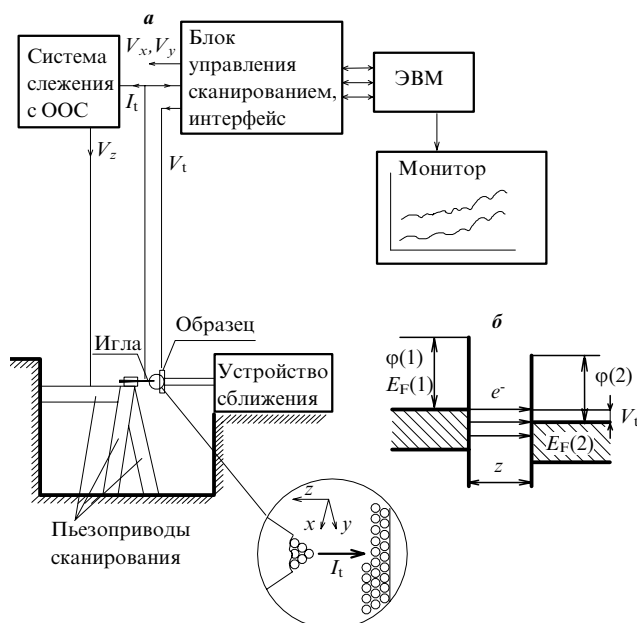


Рис.1. Блок-схема СТМ (а) и схематическое представление туннельного процесса между металлическими иглой и образцом (б).

E_F – энергия Ферми, ϕ – работа выхода образца, V_t – туннельное напряжение, I_t – туннельный ток, z – туннельный промежуток, $V_{x,y}$ – напряжения на пьезоприводах сканирования, V_z – напряжение на z -пьезопривод системы обратной связи

Ш.К.Шайхутдинов. Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории спектральных методов исследований.
Д.И.Кочубей. Кандидат физико-математических наук, заведующий той же лабораторией.

Дата поступления 16 марта 1993 г.

потенциальные возможности СТМ для изучения каталитических систем, исследования реальных катализаторов начались лишь недавно. По-видимому, это связано с тем, что, во-первых, гетерогенные катализаторы представляют собой многофазную систему на высокодисперсном, как правило, токонепроводящем носителе, а, во-вторых, пока с помощью СТМ изучают строение поверхности без ее элементного анализа. Поэтому, естественно, исследователи вынуждены ограничиваться модельными системами в виде монокристаллов металлов, малых частиц на проводящей подложке, а также оксидов металлов и углеродных материалов. Настоящий обзор посвящен именно таким объектам.

К сожалению, в нашей стране СТМ стали применять существенно позже, что отчасти определило значительное отставание в этой области. Мы надеемся, что настоящий обзор привлечет внимание отечественных физикохимиков к необходимости расширения работ по применению СТМ к изучению атомной структуры поверхности и происходящих на ней реакций.

II. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа

К настоящему времени разработаны разнообразные конструкции СТМ, в том числе позволяющие совмещать туннельную микроскопию с другими аналитическими методами анализа поверхности.^{6–8} Блок-схема СТМ и принцип его устройства представлены на рис.1 (см.[†]). Общими элементами всех СТМ являются система виброизоляции, уменьшающая амплитуду внешних воздействий на туннельный промежуток до 0,05 А; система сближения иглы и образца для получения туннельного тока; электронная система с отрицательной обратной связью (ООС), которая поддерживает заданный туннельный ток; сканирующая игла с минимальным радиусом кривизны острия (в идеальном случае с одним атомом на конце), во многом определяющая пространственное разрешение прибора; устройство развертки кадра (сканирования), как правило, на основе пьезокерамических материалов (пьезопроводов); компьютерная система управления сканированием и сбором данных с последующей обработкой.

В топографическом режиме контур отрицательной обратной связи поддерживает во время сканирования постоянный туннельный ток. Происходящее при этом вертикальное по отношению к плоскости сканирования перемещение пьезопровода Δz отражает геометрию поверхности, а СТМ-картина представляется в виде $\Delta z(x, y)$. В режиме быстрого сканирования ("постоянной высоты") цепь обратной связи не отслеживает профиль поверхности, но при этом регистрируются изменения туннельного тока ΔI и строение поверхности описывается в виде $\Delta I(x, y)$. Последний режим может использоваться на относительно ровных поверхностях, таких, например, как слоистые структуры или монокристаллы, на которых меньше вероятность соударения иглы с образцом.

Абсолютная калибровка масштабов трехмерного СТМ-изображения осуществляется, как правило, на образцах высокоориентированного пирографита и образцах с монокристаллическими ступеньками.

Естественно, что модель одномерного туннелирования является упрощенным исходным приближением для качественного понимания природы получаемого СТМ-изображения. Попытки создания теории трехмерного туннелирования накладываются на вычислительные трудности.

Выражение для туннельного тока при условии слабой связи между электронными состояниями на поверхности иг-

лы и образца можно записать в виде⁹

$$I \approx \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(E + eV) \rho_t(E) |M(E)|^2 [f(E) - f(E + eV)] dE, \quad (1)$$

где E – энергия данного электронного состояния, M – матричный элемент туннельных переходов; $f(E)$ – функция Ферми; $\rho(E)$ – функция плотности электронных состояний в образце (s) и игле (t); V – туннельное напряжение.

При малом напряжении и в предположении, что острие иглы имеет форму полусферы с центром в точке $\mathbf{r}$, а волновая функция, описывающая электронную структуру поверхности, имеет вид атомной функции s -типа, формулу (1) можно упростить^{10, 11}

$$I \sim V \rho_s(\mathbf{r}, E_F) \rho_t(E_F), \quad (2)$$

где $\rho_s(\mathbf{r}, E_F)$, $\rho_t(E_F)$ – плотности состояний на уровне Ферми в образце и игле соответственно.

Из выражения (2) видно, что в топографическом режиме ($I = \text{const}$) z -перемещение иглы СТМ, для которой при сканировании $\rho_t(x, y) = \text{const}$, происходит по контуру постоянной локальной плотности электронных состояний на поверхности образца.

Данные, полученные с помощью СТМ, отражают не столько геометрическую топографию поверхности, сколько ее электронную структуру, зависящую от расположения атомов. Не вызывает сомнения, например, истинность положения атомов углерода на СТМ-картине поверхности графита. Однако изображение адсорбированного единичного атома на идеально ровной поверхности при сканировании атомно-острой иглой может иметь различную высоту в зависимости от туннельного напряжения и даже проявляться в виде углубления.^{12, 13} Это происходит вследствие различий плотности электронных состояний при изменении туннельного напряжения (см. выражение (1)). Данное явление, с одной стороны, усложняет интерпретацию наблюдаемой СТМ-картины, а с другой – позволяет зондировать поверхностные состояния. В случае малого потенциала иглы получены выражения для дифференциальной проводимости общего вида^{14, 15, 18}

$$\frac{dI}{dV} \sim \rho_s(\mathbf{r}, V) T(V),$$

где $T(V)$ – прозрачность барьера при туннельном напряжении V .

Регистрируя зависимость туннельного тока от напряжения, можно определять плотность электронных состояний выше и ниже уровня Ферми, в частности, получать прямую информацию о положении запрещенной зоны в полупроводниках. Для этого в эксперименте цепь обратной связи отключается на некоторое время, в течение которого снимается вольт-амперная характеристика. Если такой процесс осуществляется в точках сканирования по поверхности, то данную методику называют сканирующей туннельной спектроскопией (СТС). С ее помощью были получены спектроскопические изображения $I(x, y, V)$ структур Si(111)-(7 × 7) (см.^{16, 17}), GaAs(110)-(1 × 2) (см.¹⁸), что позволило идентифицировать атомы на поверхности.

Таким образом, регистрируя СТМ-изображение при различных значениях туннельного напряжения, можно получить более детальную информацию о структуре поверхности.

Основными параметрами, определяющими туннелирование электрона, являются высота и форма туннельного барьера. Из упрощенной формулы для туннельного тока

$$I \sim V \exp(-az\sqrt{\varphi}),$$

где a – константа, следует, что регистрируя изменения тока ΔI при изменении величины туннельного промежутка z , можно определить среднюю высоту барьера

[†] Авторами настоящей работы также создан СТМ на базе оже-спектрометра СО-03.

$$\varphi \approx \left(\frac{\Delta \ln I}{\Delta z} \right)^2,$$

и, следовательно, работу выхода материала образца.² Для этого используют, как правило, метод фазового детектирования, СТМ-изображение получают в виде зависимости $\varphi(x,y)$, которая в ряде случаев дает более контрастную картину, чем топограмма поверхности $\Delta z(x,y)$. Следует отметить, что измеренные абсолютные величины работы выхода оказываются зачастую значительно меньше известных, даже в случае проведения эксперимента в условиях высокого вакуума. Обычно это связывают с наличием адсорбатов на поверхности образца или иглы (см. статью¹⁹ и ссылки в ней). Другая причина состоит в том, что высота барьера при малых расстояниях между иглой и образцом уменьшается вплоть до появления точечного электрического контакта.^{20–22}

Таким образом, для анализа происходящих в СТМ процессов и полученных экспериментальных данных требуются дополнительные исследования и разработки теоретических моделей электронной структуры поверхности.

III. Исследования поверхности методом сканирующей туннельной микроскопии

1. Углеродные материалы

Одним из наиболее изученных методом сканирующей туннельной микроскопии материалов является высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Его достоинства для отработки методики СТМ-исследований несомненны. К ним относятся плоская протяженная до тысяч ангстрем слоистая гексагональная структура и химическая инертность. Тем не менее даже для этого относительно простого материала СТМ-картины имеют свои особенности.

Так, для образцов ВОПГ обнаружены аномальные значения атомной гофрировки, т.е. величины $\Delta z_{\max}$ для атомно-плоской поверхности с периодической упаковкой, и неравнозначность соседних атомов на СТМ-картине, что приводит к тригональной, а не гексагональной симметрии полученного изображения.^{23,24}

Одно из объяснений аномальной величины гофрировки, достигающей $\sim 1\text{Å}$, основано на том, что туннельный ток пропорционален локальной плотности электронных состояний. Согласно теоретическим расчетам,^{11,14,25} контуры постоянной локальной плотности электронных состояний на уровне Ферми обнаруживают наличие гофрировки с амплитудой $\sim 0,8\text{Å}$, в то время как контуры полной плотности заряда – только $0,2\text{Å}$.

Однако в ряде случаев наблюдалась гигантская гофрировка с амплитудой до 8Å , которая не может быть объяснена изменением локальной плотности заряда. Одно из предложенных объяснений этого явления заключается в том, что при малом туннельном промежутке взаимодействие между острием и образцом приводит к упругим смещениям поверхностных атомов графита и как следствие к увеличению наблюдаемой амплитуды гофрировки.²⁶ Другое объяснение состоит в том, что происходит смещение не собственно атомов графита, а примесей и адсорбатов на поверхности образца или иглы. Так, методами электронной микроскопии показано,²⁷ что при сканировании графита на воздухе на кончике иглы образуются микроскопические углеродные волокна, деформация которых под действием межатомных сил со стороны образца, как полагают, и приводит к гигантской гофрировке.

Что касается кажущейся тригональной симметрии базальной плоскости ВОПГ, то общепризнано, что она обусловлена асимметрией распределения локальной плотности заряда соседних атомов. У атомов углерода, имеющих под

собой атом во втором слое, локальная электронная плотность на поверхности меньше, поэтому они менее выражены на СТМ-картине.²⁸

Другой особенностью ВОПГ, является наличие на его поверхности сверхструктур, которые можно обнаружить по регулярно изменяющейся амплитуде атомной гофрировки графита.^{29–32} Период решетки сверхструктур достигает сотен ангстрем. Подобные сверхструктуры могут быть, по-видимому, разделены на два класса.³³ К первому относятся сверхструктуры с периодом и амплитудой, зависящими от угла рассогласования соседних слоев атомов графита. В этом случае СТМ-картина отражает реальное свойство поверхности, заключающееся в различной азимутальной ориентации двух верхних слоев графита. Ко второму классу принадлежат сверхструктуры, у которых амплитуда и период постоянны, а также существует резкая граница перехода к "нормальной" структуре графита. При этом СТМ-картина обуславливается не структурой поверхности, а наличием на кончике иглы кристаллического графитового слоя, плоскопараллельного поверхности. Более распространен второй класс сверхструктур, что должно указывать на сильное загрязнение острия.

Эффекты, вызывающие появление структур, отличных от структуры нормального графита, могут усложнить исследования адсорбированных на ВОПГ молекул, особенно если последние образуют периодическую упаковку.

Тип симметрии СТМ-изображения для ВОПГ определяется электронной структурой соседних атомов углерода, которая, как было сказано выше, существенно различается благодаря их взаимодействию с атомами нижнего слоя. С учетом этого авторы работ^{34–39} исследовали интеркаляционные соединения графита (ИСГ), в которых происходит⁴⁰ достаточно контролируемое изменение поверхности Ферми при введении доноров или акцепторов электронов.

Так, на СТМ-картинах³⁴ ИСГ донорного типа MC_8 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) в широком диапазоне туннельных напряжений и тока наблюдалась структура 2×2 (рис.2, а, б), которая определяется пространственным распределением слоя донора под слоем графита.^{37,38} Для системы CuCl_2 -ВОПГ (ИСГ акцепторного типа³⁵) СТМ-картина зависела от знака туннельного напряжения. Когда электроны туннелируют из иглы в образец (места локализации туннелирующих электронов показаны на рис. 2, з), отчетливо наблюдается гексагональная симметрия СТМ-изображения. Это означает

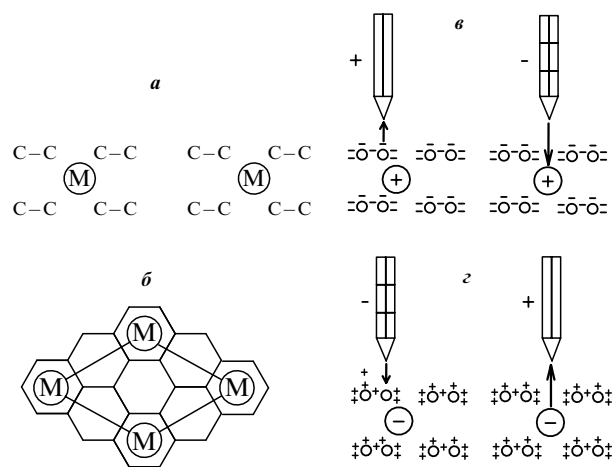


Рис.2. Структура (2×2) интеркаляционного соединения графита типа MC_8 .^{34,35}

а – поперечный разрез; б – вид сверху на базальную плоскость; места локализации туннелирующих электронов в соединениях графита с донорами (в) и акцепторами (з) электронов при различной полярности туннельного напряжения

равноценность атомов углерода в элементарной ячейке базальной плоскости и указывает на значительное уменьшение межплоскостного взаимодействия. При смене полярности СТМ-картина обуславливается слоем акцепторов и их распределением под верхним слоем графита. Однако такая зависимость СТМ-изображения от знака напряжения не обнаружена для соединений графита с донорами электронов. Это означает, что для ИСГ донорного типа существуют как заполненные, так и свободные состояния вблизи уровня Ферми, участвующие в туннелировании. В случае интеркалирования донором происходит относительно большой перенос заряда, что вместе с наличием соразмерной упаковки слоя донора приводит к значительно более выраженной модуляции электронной плотности поверхностного слоя интеркалированным металлом, чем в случае малого переноса заряда и несоразмерной упаковки в соединениях акцепторного типа.³⁵

При изучении систем KHgC_4 и KHgC_8 обнаружено,³⁹ что в дополнение к гексагональной структуре графита проявляется соразмерная сверхструктура 2×2 . На основании собственных исследований авторы работ^{34, 39} сделали вывод, что структура 2×2 обусловлена периодическим расположением ионов калия под слоем графита. Кроме того, для комплекса KHgC_8 ими обнаружена новая орторомбическая сверхрешетка с параметрами $a = b = 8,9 \text{ \AA}$ и $\angle \gamma = 89^\circ$, ориентация которой не зависит от ориентации решетки графита. Авторы полагают, что подобное строение можно сравнить с волнами зарядовой плотности, обнаруженными в слоистых системах на основе халькогенидов металлов.

Таким образом, туннельная микроскопия является достаточно информативным методом в изучении интеркаляционных соединений.

Важными направлениями исследований углеродных материалов являются изучение структуры дефектов на поверхности, исследование процессов, происходящих при бомбардировке поверхности частицами, а также аморфизации графита.^{41–44} В частности, обработка пирографита плазмой метана в высокочастотном разряде приводит к сильной модификации поверхности.⁴⁴ При бомбардировке поверхности ионами плазмы на образце наблюдаются аморфные образования диаметром $\sim 50 \text{ \AA}$, причем с увеличением времени экспозиции растет их число, но не размер. По-видимому, частицы аморфного углерода формируются на индуцированных ионами дефектах. На образцах, не подвергшихся бомбардировке, получить достоверные изображения не удалось из-за нестабильной работы СТМ, вызываемой с образованием на поверхности непроводящего слоя.

Появились работы,^{45–49} в которых исследовались и другие углеродные материалы, представляющие больший интерес, чем исследования ВОПГ. Так, были изучены графитовые структуры, полученные пиролизом различных углеводородов,^{45, 46} углеродные волокна.^{47–49} Как и следовало ожидать, пирографиты имеют плоскую структуру, но в отличие от ВОПГ, содержат больше структурных неоднородностей, которые определяются способом получения графита. Структура углеродного волокна зависит от метода его синтеза и температуры обработки. Например, высокотемпературная графитизация волокна приводит к упорядочению структуры на атомном уровне, что отчетливо видно на СТМ-картинах.⁴⁷

Сканирующая туннельная микроскопия успешно применяется для изучения процессов травления базальной плоскости графита при газификации ВОПГ на воздухе.^{50, 51} Эти работы демонстрируют уникальную возможность метода в изучении кинетики реакции на молекулярном уровне.

Прогрев на воздухе чистого свежего скола ВОПГ при температуре 773–873 К приводит к образованию равномерно распределенных по поверхности монослойных ямок травления круглой формы. Концентрация ямок меняется от образца

к образцу и составляет $0,1\text{--}13 \text{ мкм}^{-2}$. Их диаметр (но не число) линейно увеличивается со временем термообработки. Рассчитанная из кинетических данных константа скорости удаления углерода на один активный центр составляет $0,5 \text{ с}^{-1}$ (см.⁵⁰). Обнаружена⁵¹ типичная активационная зависимость скорости роста диаметра монослойных ямок от температуры в диапазоне 773–973 К. Определенная по этим данным энергия активации составляет 127 кДж/моль, что близко к величине 147 кДж/моль, полученной гравиметрическим методом.⁵¹ Последовательные циклы нагрева–охлаждения приводят к увеличению размера старых и появлению новых ямок. Следовательно, травление определяется наличием вакансий или примесей на поверхности. При увеличении температуры обработки выше 973 К появляется значительное число концентрических ямок глубиной в один монослой, а при 1173 К СТМ-изображение проявляется в виде конусообразных воронок.

На образцах, которые перед нагревом долгое время находились на воздухе или обрабатывались химически активными или инертными материалами, наблюдаются всевозможные треки, каналы, воронки различной формы. Поскольку в этих случаях СТМ-картины мало зависят от природы примеси на поверхности ВОПГ, авторы работы⁵⁰ полагают, что центры газификации углерода, возможно, образуются за счет механического взаимодействия частиц примеси и графита.

2. Металлы

Долгое время попытки получить разрешение, достаточное для наблюдения атомов на поверхности чистых металлов, были безуспешными, хотя некоторые исследователи наблюдали монокристаллические ступеньки и индуцированную газом реконструкцию поверхности монокристаллов.^{52–54} Отсутствие атомного разрешения на металлических поверхностях интерпретировалось как проявление высокой делокализации электронной плотности в металлах. Только в конце 1987 г. впервые удалось получить атомное разрешение на плотноупакованной грани монокристалла золота.⁵⁵ При этом отмечалась аномально большая амплитуда атомной гофрировки вплоть до 0,5 Å. По аналогии с графитом авторы приписали это явление наличию локальных поверхностных состояний вблизи уровня Ферми. Спустя год другая группа исследователей⁵⁶ предложила объяснение наблюдаемого ими атомного разрешения на монокристалле $\text{Al}(111)$. Для получения высокого разрешения авторы предложили достаточно воспроизводимый метод модификации острия СТМ. В основе метода лежит экспериментально установленный факт удлинения острия на $\sim 25 \text{ \AA}$ при приложении импульса повышенного над образцами золота или алюминия туннельного напряжения. Авторы предположили, что в момент импульса происходит налипание на конец иглы небольшого кластера из материала подложки, что и приводит к увеличению "контрастности" изображения. Аномальные величины гофрировки, по их мнению, связаны с упругими смещениями образующегося кластера под действием межатомных сил со стороны иглы и образца.

К настоящему времени существуют различные теоретические интерпретации природы аномальной амплитуды атомной гофрировки поверхности металлов. Согласно одной из них, например в случае вольфрамовой иглы,⁵⁷ разрешение обусловлено очисткой иглы от примесей до чистого вольфрама, d_{z^2} -атомная функция которого имеет меньший "радиус кривизны" по сравнению с общепринятой моделью s -волновой функции электронной структуры острия. Другая точка зрения⁵⁸ заключается в том, что при малых величинах туннельного промежутка (при которых и наблюдают атомную гофрировку поверхности металлов) происходят значительные изменения электронной структуры поверхности, и туннельный ток нельзя более считать про-

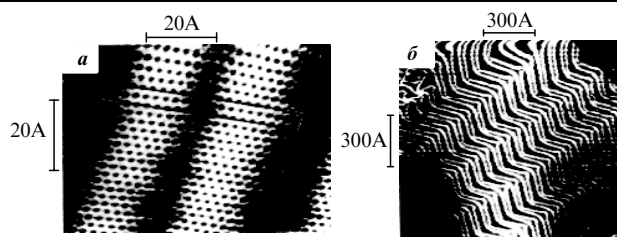


Рис.3. СТМ-изображения⁶⁰ с атомным разрешением реконструированной поверхности Au(111). *a* – структура параллельных линий, рамкой выделена элементарная ячейка $23 \times \sqrt{3}$, перепад высот от черного к белому 0,2 Å; *b* – структура зигзагообразных линий

текающим между невозмущенными электронными состояниями. В этом случае на поверхности появляются индуцированные острым локализованные электронные состояния выше уровня Ферми. Показано, что их энергетическое расположение, эффективные высота и ширина туннельного барьера сильно различаются в областях над атомами и пустотами. В связи с этим увеличивается контрастность СТМ-изображения поверхности металла, вплоть до появления атомного разрешения. Вычисленная по этой модели амплитуда атомной гофрировки (~ 0.3 Å) близка к наблюдаемой в эксперименте (0.1–0.5 Å).

Получение атомного разрешения на металлах стимулировало работы по исследованию их поверхности, в том числе в процессах реконструкции. Впервые положения атомов на реконструированной поверхности металла были определены для грани (111) золота.^{59,60} Известно, что золото – единственный металл с гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковкой, для которого наблюдается реконструкция грани (111) в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) струк-

туру. Авторам удалось визуализировать элементарные ячейки ($23 \times \sqrt{3}$), образующие структуру параллельных линий (рис. 3, *a*). В более подробном исследовании⁶⁰ обнаружены также сверхструктуры, которые проявляются в изгибе линий на 120° примерно через каждые 250 Å, что приводит к появлению зигзагообразной СТМ-картины (рис.3, *b*). При этом ступеньки и объемные дефекты не препятствуют "прохождению" линий, но влияют на детальную картину. Интересно, что эти линии всегда замкнуты. Данные работы свидетельствуют в пользу модели реконструкции, заключающейся в переходе от ГЦК- к ГПУ-упаковке верхнего атомного слоя.

Именно на основе данных сканирующей туннельной микроскопии показано,⁶¹ что на тщательно приготовленных чистых (110)-гранях платины и золота происходит (1×2) -реконструкция по модели "отсутствующих рядов" ввиду ее термодинамической устойчивости, а не под влиянием примеси (рис.4). Даже вблизи винтовой дислокации стабильность (1×2) -реконструкции сохранялась. Увеличение количества примеси, в основном кальция, коррелирует с уменьшением области со структурой (1×2) и увеличением доли структур (1×7) , (1×5) . В конечном итоге, при больших концентрациях примеси наблюдается структура (1×3) , которая образована (111)-микрофасетками.

Анализ последовательных СТМ-изображений структуры Au(110)- (1×2) , полученных в течение нескольких часов в условиях сверхвысокого вакуума,⁶² выявил значительное движение поверхностных атомов. При этом структурные изменения оказались связанными с дефектами на ступеньках (кинками) на (100)-микрофасетках, что подтвердило сделанные ранее предположения о важной роли подобных дефектов в массопереносе.

Изучение тонкой структуры ступенек грани Ag(111) показало, что при комнатной температуре тонкая структура ступеньки обнаруживает нерегулярность субатомных размеров, это свидетельствует о движении атомов вдоль ступеньки за время между последовательными строками сканирования. Понижение температуры до 27 К с целью уменьшения подвижности атомов делает линию ступеньки плавной.

Исследования с помощью СТМ *in situ* поверхности Ag(111) визуально продемонстрировали,⁶⁴ что с увеличением температуры изначально регулярная ступенчатая поверхность становится разупорядоченной за счет поверхностной диффузии атомов с эффективной температурой перехода ~ 350 К. Перечень металлов, исследованных с помощью СТМ, постепенно расширяется. В частности, появились работы по монокристаллам хрома.^{65,66}

Большой интерес представляют исследования процессов воздействия газов на структуру поверхности. Условно такие работы можно разделить на две группы. К первой относятся работы, посвященные визуализации адсорбированных молекул и определению их мест адсорбции; ко второй – исследования индуцированной газами реконструкции поверхности.

Определение мест адсорбции молекул возможно только при атомном разрешении СТМ. Одна из первых работ по адсорбции кислорода была выполнена на монокристалле Al(111).⁶⁷ Уже при малой степени заполнения (до 5% от монослоя) обнаружены равномерно распределенные по поверхности островки адсорбированного кислорода. При этом они проявлялись не в виде выпуклостей, а в виде углублений диаметром 10–20 Å. Данный факт подтверждает, что СТМ-изображение отражает распределение локальной электронной плотности. После отжига образца при 800 К на его поверхности наблюдались характерные образования. Каждое образование представляло холмик, окруженный кольцом из шести ямок, вокруг каждой из них находились три атома алюминия. Данные особенности структуры авторы приписали зародышам оксида.

СТМ-Изображение адсорбированных молекул на фоне

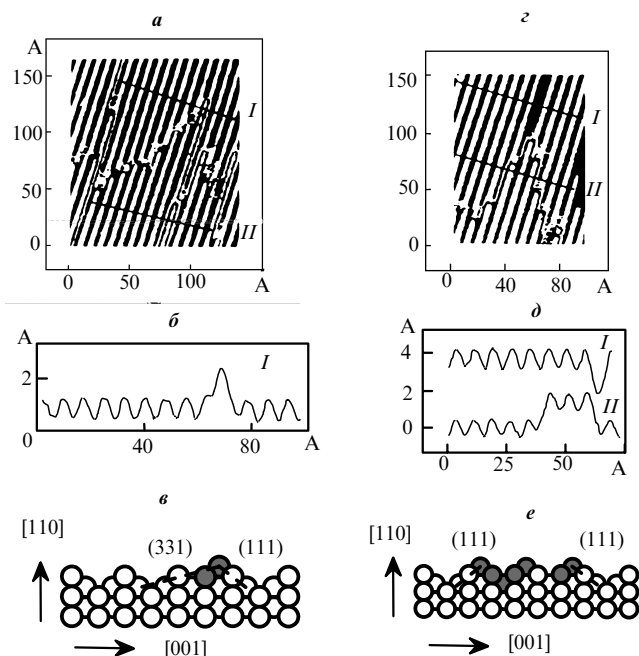


Рис.4. СТМ-Изображение⁶¹ реконструированной поверхности Au(110). *a* – вид сверху участка со структурой (1×2) ; *b* – поперечный разрез вдоль линии I, изображенной на рис. 4, *a*; *c* – модель структуры поверхности вдоль линии I с указанием структуры микрофасеток; *d* – вид сверху участка поверхности со структурами (1×2) и (1×3) ; *e* – поперечные разрезы вдоль линий I и II, изображенных на рис.4, *d*; *e* – модель структуры поверхности вдоль линий I (светлые) и II (темные кружки)

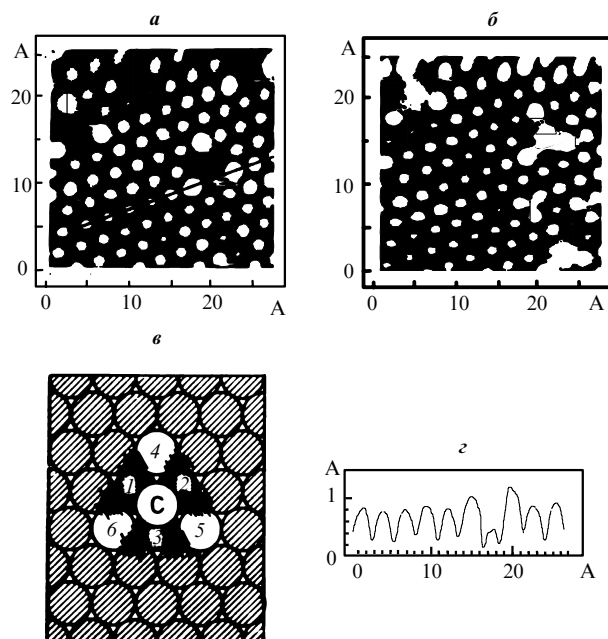


Рис.5. Последовательные СТМ-изображения⁶⁸ поверхности Al(111) с адсорбированными атомами углерода. *a* – $V = -20$ мВ, $I = 41$ нА; *б* – $V = -70$ мВ, $I = 41$ нА; *в* – модель атомного окружения адсорбированного атома углерода; указаны атомы алюминия первой (1-3) и второй (4-6) координационных сфер; *г* – поперечный разрез вдоль направления [110], указанной на рис.5, *a*

подложки появляется в результате изменения локальной электронной плотности не только в месте расположения адсорбата, но и на ближайших атомах подложки. Это явление продемонстрировано⁶⁸ на примере адсорбции атомов углерода на Al(111). Из рис.5 видно, что атом углерода адсорбированный над гексагональной сеткой металла, имеет тригональную координацию. При этом изображения ближайших шести атомов алюминия к атому углерода значительно отличаются от более удаленных. Причем три из них связаны с углеродом и проявляются как ямки, а три других, наоборот, как бы выступают над поверхностью. Из полученных данных, авторы сделали вывод, что кажущиеся изменения вертикального расположения атомов алюминия обусловлены скорее не структурными перестройками, а перераспределением электронной плотности.

Метод сканирующей туннельной микроскопии был применен⁶⁹ также для изучения адсорбции кислорода на монокристалле Ni(100). При 400 К и степени заполнения 15% от монослоя на СТМ-картинах появляются ямки в форме квадрата со стороной ~ 4 Å, которые авторы приписали атомам кислорода. Эти ямки расположены над пустотами квадратной решетки никеля. В отличие от атомов кислорода, адсорбированных на Al(111) атомы кислорода на Ni(100) не имеют ярко выраженной тенденции образовывать островки и распределены, на первый взгляд, равномерно по поверхности. Однако при более детальном рассмотрении была обнаружена некоторая упорядоченность заполнения поверхности атомами. Статистические данные показали наличие взаимодействия адатомов вплоть до третьего соседа. Постепенное увеличение степени заполнения приводит к $p(2 \times 2)$ -, а затем и к $c(2 \times 2)$ -упаковке адсорбированного слоя.

Изучение распределения адсорбированных молекул по поверхности позволяет исследовать их взаимодействие между собой. Так, обнаружено^{70,71} образование кластеров серы на грани Re(0001). При малых степенях заполнения (до 25% от монослоя) атомы серы расположены, видимо, над ГПУ-пустотами решетки Re, образуя структуры $p(2 \times 2)$ и иногда

$c(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. При увеличении покрытия вместо наиболее плотно упакованной структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ образуются трех-, четырех- и шестиатомные кластеры, но не димеры, что свидетельствует о наличии трехцентрового взаимодействия. Авторы работ^{70,71} полагают, что это взаимодействие осуществляется через подложку, поскольку расстояние между атомами серы в кластерах значительно превышает тактовые для молекул S_2 и S_8 . В пользу этого свидетельствует и отсутствие подобного явления в системе S/Mo(001), правда, изученной на воздухе.⁷²

Сканирующая туннельная микроскопия успешно применяется для изучения структуры поверхности при адсорбции ароматических соединений. При соадсорбции бензола и СО до насыщения на поверхности Rh(111) были обнаружены упорядоченные (3×3) -образования круглой формы, иногда с разрешаемой тонкой структурой, приписываемой бензольным кольцам.⁷³ Изучение адсорбции нафталина на Pt(111) показало,⁷⁴ что молекулы последнего характеризуются тремя возможными положениями, различающимися разворотом молекул в плоскости на 120° . При малом покрытии молекулы нафталина распределены равномерно, могут вращаться вокруг своей оси, а также перемещаться по поверхности, что обнаружено при сравнении последовательных СТМ-картин. Увеличение покрытия значительно уменьшает подвижность адсорбата.

Для молекул большого размера определение места связывания с подложкой затруднено из-за наличия нескольких таких мест, однако при этом возможна СТМ-визуализация молекулы вплоть до разрешения ее структуры. Так, удалось⁷⁵ выснить распределение электронной плотности в молекуле фталоцианина меди при ее адсорбции на подложке Cu(100). Авторы отмечают, что это стало возможным лишь при определенном выборе металла подложки, поскольку молекула фталоцианина может перемещаться по поверхности, например, как в случае фталоцианина серебра на поликристаллической серебряной фольге.⁷⁶

Адсорбция молекул часто сопровождается реконструкцией поверхности. Последняя может происходить по-разному. Тип реконструкции зависит от природы адсорбата и металла, типа грани, температуры и степени покрытия.⁷⁷

Наиболее изученной методом сканирующей туннельной микроскопии, по-видимому, является система О/Сu.^{78–83} На СТМ-изображениях чистой поверхности Cu(110) обнаружено,⁷⁸ что монокристаллические ступеньки имеют вид бахромы. Данный факт интерпретируется как результат значительной диффузии атомов меди по поверхности. Количественные оценки коэффициента диффузии, полученные из последовательных СТМ-картин, показали, что монослой адатомов меди, оторвавшихся от ступеньки, образуется при комнатной температуре менее чем за 20 с. При наличии на поверхности адсорбированного кислорода блуждающие адатомы меди связываются с ним и поверхность реконструируется, появляется структура (2×1) , которая образуется из выступающих над основной плоскостью цепочек О–Cu–О, ориентированных в направлении [001]. С увеличением покрытия цепочки организуются в островки, вытянутые в том же направлении, что свидетельствует о большей вероятности захвата блуждающего адатома в конце цепочки, чем сбоку. Большие островки менее подвижны, а одиночные цепи могут ассоциироваться в более крупные. Визуализация динамики этого процесса⁷⁹ в режиме примерно 1 кадр/с прямо указывает на массоперенос атомов меди от ступенек на террасы, что приводит к так называемой модели "дополнительных рядов", отличающейся от модели "отсутствующих рядов" направлением массопереноса. При еще больших экспозициях (2×1) -структура переходит в $c(6 \times 2)$. В этом случае образование островков новой структуры начинается преимущественно на ступеньках.

В отличие от грани Cu(110) на поверхности Cu(100) под действием кислорода появляется структура $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$.

При этом последовательные СТМ-картины⁸⁰ показывают, что зародышеобразование и рост островков происходят на террасах, в то время как ступеньки практически не затрагиваются. Островки растут преимущественно в направлениях [010] и [001]. Авторы работы⁸⁰ считают это прямым доказательством того, что реконструкция грани (100) происходит по модели "отсутствующих рядов" с образованием цепочек O–Cu–O в направлении [001], которые потом группируются вдоль направления [010], образуя островки.

Для системы O/Cu(111) обнаружены⁸⁴ две не известные ранее структуры, содержащие 29 и 44 ячейки (1 × 1). Авторы предположили, что эти структуры проявляются в результате смещения гексагональной решетки, приписываемой грани Cu₂O(111), и (1 × 1)-решетки меди.

Известно, что реконструкция поверхности может происходить и под действием щелочных металлов. В единственной, насколько нам известно, работе⁸⁵ изучен механизм реконструкции грани Cu(110), индуцированной калием. Показано, что атомы калия при малых покрытиях равномерно распределены поатомно или в виде цепочек из 2–3 атомов вдоль направления [110], и, в отличие от кислорода, не захватываются на ступеньках. По мнению авторов, наиболее вероятно, что атомы меди "выжимаются" из-под атома калия и мигрируя по поверхности, оседают на ступеньках. Увеличение покрытия до 15 % от монослоя приводит к росту цепочек и образованию структур (1 × 4) и (1 × 3). При увеличении покрытия реконструкция заканчивается, и наблюдается известная структура (1 × 2).

Важным, на наш взгляд, для понимания роли дефектов в процессах на поверхности является изучение с помощью СТМ морфологии Pt(111), подвергнутой ионной бомбардировке с последующим отжигом.^{86,87} Независимо от иона (He⁺, Ar⁺) при малых дозах бомбардировки и температуре отжига менее 700K на поверхности металла образуются воронки тригональной симметрии. Повышение температуры отжига приводит к образованию в основном монослойных ямок и островков, независимо от того, когда проводился отжиг – во время или после бомбардировки. Таким образом, при повышенных температурах происходит значительный межслойный массоперенос. При этом обнаруженная форма островков тригональной симметрии, по-видимому, является термодинамически равновесной. Полагают,^{86,87} что указанные процессы присущи всем металлам с ГЦК-решеткой (по крайней мере для граней (111)).

Реальные поликристаллические системы пока мало изучены. Их использовали в основном в качестве образцов на начальном этапе развития туннельной микроскопии. Так, в работе⁸⁸ сравнивали топографию напыленных пленок серебра при различных температурах подложки. Сравнение проводили для определения влияния шероховатости поверхности на величину усиления в эффекте гигантского комбинационного рассеяния. Следует также отметить появление работ по изучению эпитаксии металлических слоев на металлах (см., например,⁸⁹).

Приведенные выше СТМ-исследования металлов выполнены на образцах монокристаллов в условиях вакуума и с привлечением данных, полученных с помощью электронной спектроскопии и структурных методов анализа, таких, как дифракция медленных электронов, оже-электронная, рентгеновская, ультрафиолетовая электронная спектроскопия и др. Естественно, что при этом информативность использования метода сканирующей туннельной микроскопии значительно возрастает. Сопоставление методов позволит эффективно использовать сканирующую туннельную микроскопию в случаях, когда другие методы малоинформативны в силу, например, малости размера металлических частиц, их незначительной концентрации и аморфности.

3. Кластеры и малые частицы

Развитие метода туннельной микроскопии, естественно, привлекло внимание исследователей, работающих в области изучения кластеров. Методика исследования кластеров с помощью СТМ включает, как правило, следующие стадии: нанесение исследуемого вещества на плоскую проводящую подложку в концентрации достаточно малой, чтобы иметь возможность наблюдать атомную структуру подложки; количественный элементный анализ состава поверхности; собственно визуализацию частиц в СТМ. Несмотря на кажущуюся простоту, число работ по изучению кластеров методом сканирующей туннельной микроскопии невелико. Сложности появляются уже на стадии выбора подложки. При использовании монокристаллов металлов или полупроводников (типа кремния) необходимы чистая подложка и сверхвысокий вакуум. В этом отношении пирографит удобнее, однако, как уже отмечалось выше, могут возникнуть проблемы интерпретации СТМ-картины из-за возможного появления аномальных сверхструктур на подложке графита. Трудно отобразить и методику равномерного нанесения кластеров ввиду их возможной сильной диффузии по поверхности инертного пирографита, а также неравномерного высыхания растворителя при осаждении из раствора. Дополнительно к этому, при работе на воздухе интерпретация изображения осложняется возможной визуализацией не кластера, а растворителя. Например, после обработки ВОПГ ацетоном наблюдается регулярная структура с периодом ~4Å (которая со временем исчезает), а после обработки раствором [Et₄N]₃[Re₇C(CO)₂₁] в ацетоне – гексагональная структура с периодом 10Å наряду с агрегированными бесформенными образованиями.⁹⁰

Более однородное распределение частиц получается при нанесении методом молекулярного пучка в потоке инертного газа или термическим напылением в вакууме с последующей конденсацией атомов на подложке. Варьируя условия нанесения, можно получить безлигандные частицы разного размера. Кластеры с лигандной шубой и молекулярные комплексы, как правило, осаждают из раствора на графит или золото. В ряде случаев нанесение частиц и элементный анализ поверхности проводят в вакууме, а СТМ-исследования – на воздухе (иногда с повторным контролем изменения состава поверхности в вакууме). В таких исследованиях, однако, остается некоторая неоднозначность интерпретации результатов.

По-видимому, впервые потенциальные возможности СТМ для исследований малых частиц были продемонстрированы при наблюдении изолированных частиц серебра, золота и алюминия, нанесенных на графитовую подложку.^{91,92} Несмотря на высокую подвижность адатомов, удалось обнаружить достаточно стабильные одиночные атомы металла около крупных частиц. На СТМ-картинах также наблюдались димеры и линейные тримеры. Следует отметить, что при этом ни в одном случае атомы не были обнаружены над пустотами в решетке графита. Этот факт, а также анализ межатомных расстояний, позволил авторам высказать предположение о существовании сильного взаимодействия металл–углерод подложки, которое ослабляется при увеличении размера частиц.

Для проверки этого вывода были проведены статистические исследования⁹³ расположения атомов металла, а также определения длин связей металл–металл в димерах и тримерах платины. Оказалось, что положение атомов платины не менялось во времени. Анализ расположения одиночных атомов металла по отношению к решетке графита показал отсутствие преимущественного места связывания, хотя более вероятным является расположение атома металла над атомом углерода, не имеющим связи с нижним слоем. Среднее расстояние Pt–Pt в димерах составило $2.45 \pm 0.26\text{Å}$, т.е. близко к параметру решетки графита. Довольно широкое рас-

пределение длин связей Pt–Pt не позволило однозначно ответить на вопрос, является ли данное совпадение случайным или оно есть следствие взаимодействия платина–углерод. Обнаруженные тримеры были в основном линейными или имели форму равностороннего треугольника. Средняя длина связи в них оказалась равной $2.66 \pm 0.32 \text{ \AA}$, что означает, по мнению авторов, доминирование связи металл–металл.

В работе⁹⁴ исследованы кластеры золота и палладия, нанесенные методом атомного пучка в ячейке Кнудсена на монокристалл природного графита при 623 К. При таких условиях нанесения частицы растут за счет диффундирующих по поверхности атомов. По данным просвечивающей электронной микроскопии частицы конденсировались в основном вдоль ступенек графита. На СТМ-изображениях обнаружены как большие ($\sim 100 \text{ \AA}$), так и малые ($\sim 15 \text{ \AA}$) частицы, причем отношение высоты к диаметру составило ~ 0.1 , что свидетельствует о сильном уплощении частиц.

Преимущественное образование плоских структур подтверждается статистическим анализом более 200 частиц платины на графите при различных степенях покрытия.⁹⁵ При увеличении степени покрытия от 10 до 50% от монослоя диаметр частиц возрастает от 47 до 80 $\text{ \AA}$, в то время как средняя высота 3,8 $\text{ \AA}$ остается практически постоянной. К сожалению, эти данные получены при работе на воздухе, что привело к увеличению содержания кислорода на поверхности в 3–4 раза по сравнению с его содержанием в исходном образце непосредственно после напыления. Поэтому не ясно, относятся ли полученные данные к частицам платины либо к ее оксидам.⁹⁵

Для определения влияния воздействия воздуха на наблюдаемую форму кластеров авторы работы⁹⁶ сравнили СТМ-картины, полученные при нанесении частиц палладия в вакууме, и при выносе на воздух.⁹⁶ Кластеры наносили методом атомного пучка на нагретую до 573 К подложку графита, предварительно облученную низкоэнергетическим (50 эВ) ионным пучком дозой менее 10^{12} ион/ см^2 для увеличения концентрации адсорбированных частиц на поверхности. По мнению исследователей, форма больших ($> 100 \text{ \AA}$) частиц не изменяется при выносе на воздух. На поверхности же малых (15 $\text{ \AA}$) частиц на воздухе была обнаружена гофрировка атомных размеров, природа которой не выяснена.

На примере кластеров золота, нанесенных молекулярным пучком на атомно-плоскую подложку золота, рассмотрены возможные причины наблюдаемого в СТМ уплощения частиц, в том числе обусловленного особенностями получения СТМ-изображения.⁹⁷ Авторы пришли к выводу, что уплощение происходит только для частиц, размер которых меньше критического, определяемого природой вещества частицы. Уплощение вызвано пластической деформацией, уменьшающей поверхностную энергию при наличии контакта с подложкой.

В последние годы появились работы по исследованию с помощью СТМ больших стабилизированных лигандами кластеров Au_{55} (см.^{98,99}) и Pd_{561} (см.⁹⁹), осажденных из раствора на подложки ВОПГ или золота. Отмечаются сложности работы с этими объектами, обусловленные их сильной подвижностью, особенно по поверхности графита, и эффектом увлечения кластера за острием вплоть до возможного его прилипания к игле микроскопа. На наш взгляд, эти работы носят предварительный характер. Такого же плана работы по визуализации фосфорно-вольфрамой гетерополи-кислоты^{90,100} и кластеров BiI_3 .¹⁰¹

В настоящее время большой интерес для исследователей в области изучения кластеров представляет новый класс углеродных соединений – фуллерены. При изучении свойств фуллеренов используются различные физические методы, в том числе и сканирующая туннельная микроскопия.^{102,103} После "мягкого" напыления кластеров C_{60} и C_{70} на подложку из золота на ее поверхности были обнаружены регулярные плотноупакованные сферические структуры с междоузельным

расстоянием $\sim 11 \text{ \AA}$. Более того, при нанесении на грань $\text{Au}(110)$ (но не на грань (111)) удалось получить внутримолекулярную структуру C_{60} как на воздухе, так и в электрохимической ячейке в растворе HClO_4 .¹⁰⁴ На основании полученных СТМ-изображений авторы предложили модель электронного туннелирования, которая включает сверхобменные взаимодействия.

Мы полагаем, что исследования кластеров и малых частиц методом сканирующей туннельной микроскопии в ближайшее время будут проводиться в следующих направлениях: получение внутримолекулярного разрешения, например, при низких температурах; изучение динамики поведения кластеров в процессах адсорбции и при изменениях температуры; изучение электронной структуры. Все эти направления требуют развития теоретических моделей для интерпретации СТМ-изображений кластеров.

4. Модельные катализаторы

В промышленных катализаторах в качестве носителей, имеющих высокоразвитую поверхность, используются, как правило, оксиды алюминия или кремния. К сожалению, непроводящий характер носителей не позволяет изучать такие катализаторы методом сканирующей туннельной микроскопии. Для СТМ-исследований модельных катализаторов используются подложки из углеродных материалов или оксидов 3d-металлов. Исследования оксидов переходных металлов представляют и самостоятельный интерес, поскольку они также являются катализаторами многих процессов. Наиболее изученным методом сканирующей туннельной микроскопии, по-видимому, является оксид титана.

Исследована на воздухе поверхность частично восстановленного в водороде TiO_2 в зависимости от условий обработки поверхности (полировка, травление),¹⁰⁵ а также изучено влияние потенциала образца в электрохимической ячейке на СТМ-картину.¹⁰⁶ Отмечается, что устойчивые изображения $n\text{-TiO}_2$ получаются только при отрицательных потенциалах на образце, что свидетельствует о расположении энергетических зон, характерном для полупроводников. Для определения зонной структуры оксида использовали метод туннельной спектроскопии (ТС) образцов $n\text{-TiO}_2(001)$ (см.^{107,108}) и восстановленного $\text{TiO}_2(110)$.¹⁰⁹ Исследования проводили на воздухе. По туннельным спектрам определены границы запрещенной зоны.¹⁰⁷ Авторы работы¹⁰⁸ обнаружили гистерезис в туннельных спектрах, который приписали появлению индуцированных электрическим полем поверхностных состояний в запрещенной зоне.

В работе¹⁰⁹ ширина запрещенной зоны по данным туннельной спектроскопии составила всего лишь 1.7 эВ ($+0.25 \div -1.35$ эВ относительно уровня Ферми), т.е. значительно меньше значения ~ 3.0 эВ для объема. (Не исключено, что это обусловлено наличием большого количества состояний на границах зон в силу каких-либо невыясненных причин, так как измерения проводились на воздухе.) Естественно, что в случае приложения туннельного напряжения, при котором уровень Ферми металла иглы попадает в запрещенную зону оксида, получить устойчивое СТМ-изображение невозможно. Однако адсорбция, например, фенола на поверхность оксида титана приводит к появлению поверхностного состояния в запрещенной зоне, расположенного на ~ 0.45 эВ ниже уровня Ферми. Сканированием при данной разности потенциалов были получены СТМ-изображения фенола, который, по-видимому, адсорбируется параллельно плоскости оксида. В данной работе реализован тот же подход, что и в сканирующей туннельной спектроскопии – сканирование при определенном туннельном напряжении.

В работе¹¹⁰ для образца восстановленного $\text{TiO}_2(110)$ получено атомное разрешение поверхности. По-видимому, разрешение обусловлено тщательным приготовлением поверхности и работой СТМ в условиях сверхвысокого вакуу-

ма. На СТМ-картине обнаружены ярко выраженные линии, чередующиеся через 8.5Å в направлении [111] с менее выраженной гофрировкой с периодом 3.4Å вдоль линии. Наблюдаемая картина, по мнению авторов, может быть приписана упорядоченной упаковке двумерных дефектов – кристаллических сдвигов.

При исследовании с помощью СТМ монокристаллов ZnO(0001) не удалось, как в случае оксида титана, получить атомное разрешение.¹¹¹ Основное внимание было уделено зависимости электронной структуры поверхности от ее геометрии. На СТМ-картинах кристалла ZnO были обнаружены в большом количестве ступеньки, вдоль направлений [1010] и [1120]. Данные туннельной спектроскопии свидетельствуют том, что ступеньки приводят к образованию поверхностных состояний в запрещенной зоне, которые, возможно, и отвечают за химические реакции на этих поверхностях.

Метод сканирующей туннельной микроскопии позволяет исследовать сильное взаимодействие металл–подложка. По одной из моделей эффект обусловлен декорированием металлической частицы носителем и образованием на границе металл–оксид новых активных центров. Один из подходов к изучению такого взаимодействия заключается в использовании в качестве образцов оксидов, нанесенных на металлическую подложку (т.е. системы обратной катализатору), поскольку электропроводность оксидов довольно низка и велики эффекты от заряженной поверхности.

Так, с помощью СТМ были исследованы¹¹² островки MnO_x, напыленные на подложку Ni(111), при адсорбции CO. Измерение периметра частиц в зависимости от средней величины покрытия показало наличие корреляции с данными по термодесорбции CO. Полученные результаты подтверждают ранее сделанный вывод, что увеличение скорости гидрирования CO связано с центрами адсорбции CO на границе металл–оксид.

При субмонослойных покрытиях TiO_x на Rh(111) обнаружены островки диаметром 20Å, проявляющиеся в виде колец.¹¹³ Эффект кольцевидной формы наблюдался только при отрицательных туннельных напряжениях на образце, и следовательно, имеет электронную природу. Авторы приписывают данный факт частичному восстановлению TiO₂ по периметру частицы.

В отличие от TiO₂ оксид циркония ZrO₂ – трудно восстанавливаемая подложка. Исследования системы ZrO₂/Pd(100) методом сканирующей туннельной микроскопии указывают¹¹⁴ на существование различных областей в этой системе. Первая приписывается металлическому палладию, вторая – полупроводниковому оксиду циркония. Третья область обнаружена только на образце, полученном термическим окислением на воздухе Zr(OC₂H₅)₄ при 673K, сублимированного на подложку Pd(100). По данным EXAFS-спектроскопии данная область, возможно, относится к оксиду палладия. Авторы предположили, что оксид циркония в окислительной атмосфере распределен однородно по всей поверхности подложки. После последующей обработки образца в водороде в течение часа при 773K островки оксида приобретают объемную структуру с резкой границей металл–оксид. По мнению авторов, наличие резкой границы исключает декорирование частиц металла восстановленным оксидом при использовании оксида циркония в качестве носителя.

Один из способов визуального разделения фаз на СТМ-картине основан на значительном различии значений работ выхода металла и подложки. Этот вывод сделан в одном из первых исследований модельных катализаторов – ультрадисперсных частиц золота и платины на углеродных подложках и оксида титана.¹¹⁵ Данный подход был применен и к системе Pt/Ga₂O₃.¹¹⁶ Наложив карту распределения $\phi(x,y)$ на топограмму того же участка поверхности, удалось более контрастно выделить частицы металла. Сравнение получен-

ных карт до и после отжига образцов при 1100 K показало сильные различия в структуре поверхности. До отжига форма островков платины была округлой, их размеры отличались незначительно. После отжига поверхность превратилась в "лоскутовую", при этом островки были сосредоточены в основном вдоль границ зерен Ga₂O₃, что, возможно, объясняет уменьшение открытой поверхности платины (по данным оже-спектроскопии) и каталитической активности окисления CO (по масс-спектрометрическим данным).

Известно, что каталитическая активность во многом определяется методикой приготовления катализатора: его предшественником, условиями обработки, активации и т.д. Поэтому исследования каждой из этих стадий представляют значительный интерес. В этом плане весьма показательны работы по изучению влияния предварительной обработки на морфологию частиц платины на поверхности графита.^{117, 118} Частицы получали несколькими способами – восстановлением в водороде платинахлористоводородной кислоты H₂PtCl₄ или нитрата тетрааммина платины при 723K в течение 2 ч. В качестве подложки использовали чистую или обработанную азотной кислотой в течение 50 ч при комнатной температуре поверхность графита. На каждой стадии были проведены детальные исследования с помощью СТМ. Так, модификация графита обработкой в HNO₃ обеспечивала более равномерное распределение предшественника, при этом соль платины образовывала ассоциаты меньшего размера, чем H₂PtCl₄. Размеры и распределение восстановленных частиц уже в меньшей степени зависели от предшественника. Однако их микроструктура и морфология сильно различались в зависимости от предыстории. Так, при восстановлении из тетрааммина платины на обработанной HNO₃ подложке удалось впервые для малых частиц визуализировать индуцированную, по-видимому, кислородом воздуха, реконструкцию поверхности платины в структуру, близкую к (111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$).

Изучение динамики изменения морфологии частиц на поверхности графита в процессе восстановления платины из H₂PtCl₄ было проведено в условиях, аналогичных используемым при приготовлении платинового катализатора.¹¹⁸ Показано, что при малых временах восстановления (0,5 ч, 723K) наблюдаются частицы палочковидной формы, как крупные (длиной 1000–2000Å и высотой 100–500Å), так и мелкие (длиной 280Å и высотой 30Å). Столь большой разброс, по-видимому, отражает частичное восстановление предшественника. После восстановления в течение 2 ч частицы распадаются на кристаллиты в форме эллипсоида, и в конечном итоге, через 60 ч образуются частицы с условным диаметром ~170Å и высотой ~20Å с хорошо ограниченной поверхностью. В то же время частицы платины, напыленные в вакууме и обработанные водородом при 623K в течение 0,5 ч, имеют сферическую форму диаметром 25–100Å с разупорядоченной на атомном уровне структурой поверхности.

Изучение зависимости формы восстановленных из H₂PtCl₄ частиц от времени восстановления показало, что форма кристаллитов зависит в основном от условий восстановления и в меньшей степени от предшественника, типа графитовой подложки и метода нанесения. Обнаружено, что меньшая часть кристаллитов имеет сферическую форму (отношение длины к ширине не превышает 1.2), хотя их доля растет с увеличением времени восстановления, но не более чем до 40%. Этот факт интересен тем, что термодинамически равновесные кристаллиты платины как металла с ГЦК-структурой должны иметь сферическую форму. Изучение степени сферичности частиц может представить интерес для исследований термодинамики нанесенных малых частиц.

В ряду модельных катализаторов особое место занимает дисульфид молибдена. Это связано с тем, что MoS₂ имеет слоистую структуру, подобную графиту, собранную из пакетов S–Mo–S. Атомно плоская поверхность MoS₂ делает его удобной подложкой для визуализации осажденных молекул;

возможность интеркалирования молекул в межслойное пространство, возможно, позволит понять природу сверхпроводимости в структурах пониженной размерности (см. ссылки в ¹¹⁹). За счет сильной локализации электронной плотности удается получить атомное разрешение, показывающее гексагональность упаковки верхнего слоя.¹²⁰ Вопрос о том, какой же элемент виден в СТМ, пока остается открытым.^{121–123}

Так, были изучены монослойные частицы MoS₂, осажденные на подложку из пирографита.¹²³ Оказалось, что если слой сульфида окружен молекулами воды, его поверхность претерпевает (2 × 1)-реконструкцию. При высушивании образца наблюдается такая же СТМ-картина, как и для поверхности объемного кристалла. На основании результатов, полученных с помощью СТМ и EXAFS авторы предложили модель искаженного октаэдрического окружения молибдена в сольватированных образцах. Цель таких работ заключается в выяснении механизма действия катализаторов гидрообессеривания.

К настоящему времени лишь несколько работ посвящено исследованиям промышленных катализаторов методом сканирующей туннельной микроскопии.^{124–127} Хронологически первым было изучение топографии поверхности железопиркониевого сплава – предшественника катализатора синтеза аммиака.¹²⁴

Авторы работы¹²⁵ наблюдали высокодисперсную структуру пассивированного железосодержащего катализатора синтеза аммиака. Наряду с порами и щелями были обнаружены параллельные хребтовидные структуры, отражающие кристаллографическую ориентацию зерен магнетита. Авторы предположили, что эти линии обнаруживаются в СТМ за счет эпитаксии FeO/Fe при пассивировании катализатора и соответствуют направлению (110) решетки железа.

Исследования сеточного платино-родиевого катализатора синтеза HCN показали, что степень шероховатости поверхности катализатора изменяется в условиях реакции.¹²⁶ Однако вычисленное по данным СТМ увеличение площади поверхности катализатора при его активации по сравнению с исходным не превосходило двукратного, что на порядок меньше величин, полученных другими методами. В связи с этим авторы предположили, что основной вклад в увеличение площади дает образование кристаллитов размерами более 1 мкм, а не изменения морфологии на субмикронном уровне.

Исследования *ex situ* изменения морфологии нанесенного катализатора Ag/SiC (катализатора превращения этиленгликоля в глиоксаль) стали возможными вследствие образования проводящего слоя серебра по всей поверхности носителя.¹²⁷ По данным сканирующей туннельной микроскопии, в условиях реакции происходит спекание частиц серебра в более крупные плоские образования. Добавление малого количества диэтилфосфита для увеличения селективности реакции резко меняет топографию катализатора: образуется поверхность фрактального типа, видимо, за счет химической эрозии.

Таким образом, в ряде случаев туннельная микроскопия, действительно, является уникальным методом исследования каталитических систем. Степень его информативности для модельных катализаторов будет определяться конкретной изучаемой системой.

* * *

Представленные выше результаты показывают, что сканирующая туннельная микроскопия является мощным инструментальным методом исследования поверхности электропроводящих систем. Дальнейшие усовершенствования метода для температурных и адсорбционных исследований *in situ*, применение методики сканирующей туннельной спектроскопии и режимов быстрого сканирования позволят, по мнению многих исследователей, изучать кинетику процессов на поверхности на атомно-молекулярном уровне.

Литература

1. G.Binnig, H.Rohrer. *Rev. Mod. Phys.*, **59** 615 (1987)
2. J.G.Simmons. *J. Appl. Phys.*, **34** 1793.
3. R.Pool. *Science*, **247**, 634 (1990).
4. *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*. (Ed. R.J.-Behm). Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1989
5. Н.С.Маслова, В.И.Панов. *Успехи физ. наук*, **157**, 185 (1989)
6. Y.Kuk, P.J.Silverman. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 165 (1989)
7. В.С.Эдельман. *Приборы и техника эксперимента*, **5**, 25 (1989)
8. D.W. Pohl. *IBM J. Res. Develop.*, **30**, 417 (1986)
9. J.Bardeen. *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 57 (1961)
10. J.Tersoff, D.R.Hamann. *Phys. Rev. B*, **31**, 805 (1985)
11. J.Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 440 (1986)
12. N.D.Lang. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 230 (1985)
13. N.D.Lang. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1164 (1986)
14. A.Selloni, P.Carnevali, E.Tossati, C.D.Chen. *Phys. Rev. B*, **31**, 2602 (1985)
15. C.J.Chen. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 312 (1988)
16. R.J.Hamers, R.M.Tromp, J.E.Demuth. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1972 (1986)
17. R.M.Tromp, R.J.Hamers, J.E.Demuth. *Phys. Rev. B*, **34**, 1388, (1986)
18. R.M.Feenstra, J.A.Strosio, A.P.Fein. *Surf. Sci.*, **181**, 295 (1987)
19. J.M.Gomez-Rodriguez, J.Gomez-Herrero, A.M.Barro. *Surf. Sci.*, **220**, 152 (1989)
20. N.Garsia. *IBM J. Res. Dev.*, **30**, 533 (1986)
21. N.D.Lang. *Phys. Rev. B*, **37**, 10395 (1988)
22. J.K.Gimzewski, R.Moller. *Phys. Rev. B*, **36**, 1284 (1987)
23. G.Binnig, H.Fuchs, Ch.Gerber, H.Rohrer, E.Stoll. *Europhys. Lett.*, **1**, 31 (1986)
24. S.Park, C.R.Quate. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 112 (1986)
25. I.P.Batra, N.Garsia, H.Rohrer, H.Salemink, E.Stoll, S.Ciraci. *Surf. Sci.*, **181**, 126 (1987)
26. J.M.Soler, A.M.Barro, N.Garsia, H.Rohrer. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 444 (1986)
27. T.Tiedje, J.Varon, H.Deckman, J.Stokes. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 372 (1987)
28. D.Tomanek, S.G.Louie, H.J.Mamin, D.W.Abraham, R.E.Thomson, E.Ganz, J.Clark. *Phys. Rev. B*, **35**, 7790 (1987)
29. T.R.Albrecht, H.A.Mizes, J.Nogami, S.Park, C.F.Quate. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 362 (1988)
30. J.E.Bucley, J.L.Wragg, H.W.White, A.Bruckdorfer, D.L.Worcester. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1079 (1990)
31. M.Kuvabara, D.R.Clark, D.A.Smith. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2396 (1990)
32. P.I.Oden, T.Thundat, L.A.Nagahara, S.M.Lindsay, G.B.Adams, O.F.Sankey. *Surf. Sci.*, **254**, L454 (1991)
33. M.Sawamura, J.F.Womelsdorf, W.C.Ermler. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8823 (1991)
34. S.Kelty, Ch.Lieber. *Phys. Rev. B*, **40**, 5856 (1989)
35. C.H.Olk, J.Heremans, M.S.Dresselhaus, J.S.Speck, J.T.Nicholls. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1055 (1991)
36. S.Gautier, S.Rousset, J.Klein. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 360 (1988)
37. A.Selloni, C.D.Chen, E.Tosatti. *Phys. Scr.*, **38**, 297 (1988)
38. X.-R.Qin, G.Kirczenow. *Phys. Rev. B*, **41**, 4976 (1990)
39. S.Kelty, Ch.Lieber. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1068 (1991)
40. M.S.Dresselhaus. *Intercalation in Layered Materials*. Plenum Press, New York, 1986
41. R.Coratger, A.Claverie, F.Ajuston, J.Beauvillain. *Surf. Sci.*, **227**, 7 (1990)
42. L.Porte, C.H. de Villeneuve, M.Phaner. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1064 (1991)
43. G.M.Shedd, P.E.Russel. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**, 1261 (1991)
44. G.J.Vandentop, P.A.P.Nascente, M.Kawasaki, D.F.Olgetree, G.A.Samorjai, M.Salmeron. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**, 2273 (1991)
45. V.Elings, F.Wudl. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 412 (1991)
46. L.M.Siperko. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1061 (1991)
47. S.N.Magonov, H.-J.Cantow, J.-B.Donnet. *Polym. Bull.*, **23**, 555 (1990)
48. W.P.Hoffman, V.B.Elings, J.A.Gurley. *Carbon*, **26**, 754.
49. N.M.D.Brown, H.-X.You. *Surf. Sci.*, **237**, 273 (1990)
50. H.Chang, A.J.Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5588 (1991)

51. X.Chu, L.D.Shmidt. *Carbon*, **29**, 1251 (1991)
52. Y.Kuk, P.J.Silverman. *Appl.Phys.Lett.*, **48**, 1597 (1986)
53. G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel. *Surf.Sci.*, **131**, L379 (1983)
54. W.Hosler, R.J.Behm, E.Ritter. *IBM J.Res.Dev.*, **30**, 403 (1986)
55. V.M.Hallmark, S.Chiang, J.F.Rabolt, J.D.Swalen, R.J.Wilson. *Phys.Rev.Lett.*, **59**, 2879 (1987)
56. J.Wintterlin, J.Wiechers, H.Brune, T.Gritsch, H.Hofer, R.J.Behm. *Phys.Rev.Lett.*, **62**, 59 (1989)
57. C.J.Chen. *Phys.Rev.Lett.*, **65**, 448 (1990)
58. E.Tekman, S.Ciraci. *Phys.Rev.B.*, **42**, 1860 (1990)
59. Ch.Woll, S.Chiang, R.J.Wilson, P.H.Lippel. *Phys.Rev.B*, **39**, 7988 (1989)
60. J.V.Barth, H.Brune, G.Ertl, R.J.Behm. *Phys.Rev.B*, **42**, 9307 (1990)
61. T.Gritsch, D.Coulman, R.J.Behm, G.Ertl. *Surf.Sci.*, **257**, 297 (1991)
62. J.K.Gimzewski, R.Berndt, R.R.Schlittler. *J.Vac.Sci. Technol.B*, **9**, 897 (1991)
63. J.F.Wolf, B.Vicenzi, H.Ibach. *Surf.Sci.*, **249**, 233 (1991)
64. J.W.M.Frenken, R.J.Hamers, J.E.Demuth. *J.Vac.Sci.Technol.A*, **8**, 293 (1990)
65. R.Wiesendanger, H.J.Guntherodt. *Surf.Sci.*, **235**, 1 (1990)
66. N.M.D.Brown, H.-X.You. *Surf.Sci.*, **233**, 317 (1990)
67. J.Wintterlin, H.Brune, H.Hofer, R.J.Behm. *Appl.Phys.A*, **47**, 99 (1988)
68. H.Brune, J.Wintterlin, G.Ertl, R.J.Behm. *Europhys.Lett.*, **13**, 123 (1990)
69. E.Kopatzki, R.J.Behm. *Surf.Sci.*, **245**, 255 (1991)
70. D.F.Olgetree, R.Q.Hwang, D.M.Zeglinski, A.Lopez Vazquez de Parga, G.A.Samorjai, M.Salmeron. *J.Vac.Sci.Technol.B*, **9**, 886 (1991)
71. R.Q.Hwang, D.M.Zeglinski, A.Lopez Vazquez-de-Parga. *Phys.-Rev.B*, **44**, 1914 (1991)
72. B.Marchon, P.Bernhardt, M.E.Bussel. *Phys.Rev.Lett.*, **60**, 1166 (1988)
73. S.Chiang, R.J.Wilson, C.M.Mate, H.Ohtani. *J.Microsc.*, **152**, 567 (1988)
74. V.M.Hallmark, S.Chiang, Ch.Woll. *J.Vac.Sci.Technol.B*, **9**, 1111 (1991)
75. P.H.Lippel, R.J.Wilson, M.D.Miller. *Phys.Rev.Lett.*, **62**, 171 (1989)
76. J.K.Gimzewski, E.Stoll, R.R.Schlittler. *Surf.Sci.*, **181**, 267 (1987)
77. G.A.Somorjai. *Catal.Lett.*, **12**, 17 (1992)
78. J.Wintterlin, R.Shuster, D.J.Coulman, G.Ertl. *J.Vac.Sci.Technol.B*, **9**, 902 (1991)
79. F.Besenbacher, F.Jensen, E.Lagsgaad, K.Mortensen, I.Stensgaard. *J.Vac.Sci.Technol.B*, **9**, 874 (1991)
80. F.Jensen, F.Besenbacher, E.Lagsgaad, I.Stensgaard. *Phys.Rev.B*, **42**, 9206 (1990)
81. F.M.Chua, Y.Kuk, P.J.Silverman. *Phys.Rev.Lett.*, **63**, 386 (1989)
82. Y.Kuk, F.M.Chua, P.J.Silverman. *Phys.Rev.B*, **41**, 12393 (1990)
83. R.Feidenhansl, F.Grey, M.Nielsen, F.Besenbacher, F.Jensen, E.Langsgaad, I.Stensgaard, K.W.Jacobsen, J.K.Norskov, R.L.Johnson. *Phys.Rev.Lett.*, **65**, 2027 (1990)
84. F.Jensen, F.Besenbacher, E.Lagsgaad, I.Stensgaard. *Surf.Sci.*, **259**, L774 (1991)
85. R.Shuster, J.V.Barth, G.Ertl. *Surf.Sci.*, **247**, L229 (1991)
86. T.Michely, G.Comsa. *Surf.Sci.*, **256**, 217 (1991)
87. T.Michely, G.Comsa. *J.Vac.Sci.Technol.B*, **9**, 862 (1991)
88. J.K.Gimzewski, A.Humbert, J.G.Bednorz, B.Reihl. *Phys.Rev.Lett.*, **55**, 951 (1985)
89. D.D.Chambliss, R.J.Wilson. *J.Vac.Sci.Technol.B*, **9**, 928 (1991)
90. J.V.Lyding, J.S.Hubachek, G.Gammie, S.Scala, R.Brockenbrough, J.R.Shapley, M.P.Keyes. *J.Vac.Sci.Technol.A*, **6**, 363 (1988)
91. D.W.Abraham, K.Sattler, E.Ganz, H.J.Mamin, R.E.Thompson, J.Clark. *Appl.Phys.Lett.*, **49**, 853 (1986)
92. E.Ganz, K.Sattler, J.Clark. *Surf.Sci.*, **219**, 33 (1989)
93. U.Muller, K.Sattler, J.Xhie, N.Venkatesvaran, G.Raina. *J.Vac.Sci. Technol.B*, **9**, 829 (1991)
94. A.Humbert, M.Dayez, S.Sanday, C.L.Chapon, C.R.Henry. *J.Vac.Sci. Technol.A*, **8**, 311 (1990)
95. S.Eppell, G.S.Chottiner, D.A.Scherson, G.Pruett. *Langmuir*, **6**, 1316 (1990)
96. A.Humbert, M.Dayez, S.Granjeaud, P.Ricci, C.L.Chapon, C.R.Henry. *J.Vac.Sci.Technol.B*, **9**, 804 (1991)
97. Y.Z.Li, R.Reifenberger, E.Choi, R.P.Andres. *Surf.Sci.*, **250**, 1 (1991)
98. C.Becker, Th.Fries, K.Wandelt, U.Kreibig, G.Schmid. *J.Vac.Sci. Technol.B*, **9**, 810 (1991)
99. L.E.C.Van de Leemput, J.W.Gerritsen, P.H.H.Rongen, R.T.M.Smokers, H.A.Wierenga, H.van Kempen, G.Schmid. *J.Vac.Sci. Technol.B*, **9**, 814 (1991)
100. B.Keita, L.Nadjo. *Surf.Sci.*, **254**, L443 (1991)
101. D.Sarid, T.Henson, L.S.Bell, C.J.Sandrof. *J.Vac.Sci.Technol.A*, **6**, 424 (1988)
102. R.J.Wilson, G.Mejer, D.S.Bethune, R.D.Johnson, D.Chambliss, M.S. de Vries, H.E.Hunziker. *Nature*, **348**, 621 (1990)
103. J.L.Wragg, J.E.Chamberlain, H.W.White, W.Kratchmer, D.R.Huffman. *Nature*, **348**, 623 (1990)
104. Y.Zhang, X.Gao, M.J.Weaver. *J.Phys.Chem.*, **96**, 510 (1992)
105. S.E.Gilbert, J.H.Kennedy. *J.Electrochem.Soc.*, **135**, 2385 (1988)
106. K.Itaya, E.Tomita. *Chem.Lett.*, **2**, 285 (1989)
107. F.-R.Fan, A.J.Bard. *J.Phys.Chem.*, **94**, 3761 (1990)
108. S.E.Gilbert, J.H.Kennedy. *Surf.Sci.*, **225**, L1 (1990)
109. K.Sakamaki, S.Matsunaga, K.Itoh, A.Fujishima, Y.Gohshi. *Surf.Sci.*, **219**, L531 (1989)
110. G.S.Rohrer, V.E.Henrich, D.A.Bonnell. *Science*, **250**, 1239 (1990)
111. G.S.Rohrer, D.A.Bonnell. *Surf.Sci.*, **247**, L195 (1990)
112. Y.B.Zhao, Tz.-S.Lin, Y.-W.Chung. *J.Catal.*, **125**, 207 (1990)
113. H.Ch.Wang, D.F.Olgetree, M.Salmeron. *J.Vac.Sci. Technol.B*, **9**, 853 (1991)
114. K.Asakura, Y.Iwasawa, S.K.Purnell, B.A.Watson, M.A.Barteau, B.C.Gates. *Catal.Lett.*, **15**, 317 (1992)
115. M.Komyama, S.Morita, N.Micoshiba. *J.Microsc.*, **152**, 197 (1988)
116. W.Hanreider, A.Scholz, H.Meixner. *Surf.Sci.*, **243**, 166 (1991)
117. K.L.Yeung, E.E.Wolf. *J.Vac.Sci.Technol.B*, **9**, 798 (1991)
118. K.L.Yeung, E.E.Wolf. *Catal.Lett.*, **12**, 213 (1992)
119. W.M.Heckl, F.Ohnesorge, G.Binnig, M.L.Specht, M.Hashmi. *J.Vac.Sci.Technol.B*, **9**, 1072 (1991)
120. G.W.Stupian, M.S.Leung. *Appl.Phys.Lett.*, **51**, 1560 (1987)
121. M.Weimer, J.Kramar, C.Bai, J.D.Baldescwiller, W.J.Kaiser. *J.Vac.Sci.Technol.A*, **6**, 336 (1988)
122. T.R.Coley, W.A.Goddard III, C.Baldescwiller. *J.Vac.Sci. Technol.B*, **9**, 470 (1991)
123. X.R.Qin, D.Yang, R.F.Frindt, J.C.Irwin. *Phys.Rev.B*, **44**, 3490 (1991)
124. R.Schlogl, R.Wiesendanger, A.J.Baiker. *J.Catal.*, **108**, 452 (1987)
125. F.Besenbacher, E.Lagsgaad, I.Stensgaard, P.Stoltze, H.Topsoe. *Catal.Lett.*, **8**, 273 (1991)
126. B.A.Cowans, K.A.Jurman, W.N.Delgass, Y.Z.Li, R.Reifenberger, T.A.Koch. *J.Catal.*, **125**, 501 (1990)
127. P.Gallezot, S.Tretjak, Y.Christidis, G.Mattioda, A.Schouteeten, Y.-W.Chung, T.S.Sriran. *Catal.Lett.*, **13**, 305 (1992)

THE STUDIES OF THE HETEROGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS AND IT MODELS BY THE METHODS OF SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

Sh.K.Shaihtudinov, D.I.Kochubey

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Prospekt Akad. Lavrent'eva, 5, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383-2)35-5756*

Results the studies of the carbon materials, oxides, metals, clusters and model catalysis by the method of scanning tunnel microscopy are presented. The principles of this method and its possible applications in the field of heterogenous catalysis are discussed.

Bibliography – 127 references.

Received March 16, 1993